

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-201334**(43)Date of publication of application : **19.07.2002**

(51)Int.Cl.

C08L 59/00**C08J 5/00****C08K 5/00****C08L 33/26****C08L 61/28****C08L 77/00**(21)Application number : **2000-399528**(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**(22)Date of filing : **27.12.2000**(72)Inventor : **ANADA YUKIO
OKAWA HIDETOSHI****(54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND ITS METHOD PRODUCT**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyacetal resin composition for obtaining a polyacetal resin molded product having excellent mechanical properties.

SOLUTION: This polyacetal resin composition comprises 100 pts.wt. of a polyacetal resin copolymer having 10,000-500,000 weight-average molecular weight, 15-150 mmol/kg total end group content, ≤ 4 mmol/kg hemiformal end group content and 0.5-80 g/10 min melt index (190° C) and 0.001-5 pts.wt. of a magnesium rosinate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the polyacetal resin (A) 100 weight section and rosin — the polyacetal resin constituent which consists of acids (B) 0.001 — the 5 weight sections.

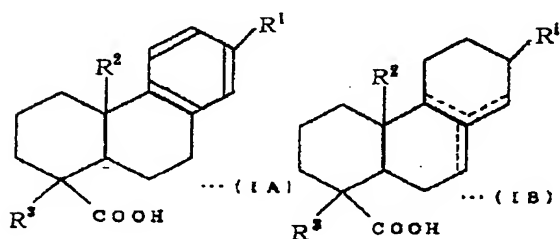
[Claim 2] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose polyacetal resin (A) is a polyacetal resin homopolymer, a polyacetal resin copolymer, branching polyacetal resin, bridge formation polyacetal resin, or such mixture.

[Claim 3] The polyacetal resin constituent according to claim 1 or 2 whose polyacetal resin (A) is weight average molecular weight 10,000–500,000, the total amount 15 of end groups – 150 mmol/kg, and/or 4 or less mmol/kg of the amounts of hemi formal end groups.

[Claim 4] rosin — the polyacetal resin constituent according to claim 1 to 3 which was chosen from the group which acids (B) become from an amide with the monoamine of polyester; abietic acids with the ester with monoalcohol and polyalcohol of the metal salt of abietic-acids; abietic acids which consists of dehydroabietic acid and a dihydroabietic acid, and partial metal salt; abietic acids, and a polyamide with polyamine and which is a kind at least.

[Claim 5] The polyacetal resin constituent according to claim 4 by which abietic acids are expressed with the following type (IA) or (IB).

[Formula 1]



(Among the formula, R1, R2, and R3 show a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, or an aryl group, and even if they are each identical, they may differ).

[Claim 6] The polyacetal resin constituent according to claim 5 R2 and whose R3 R1 of a compound expressed with a formula (IA) or (IB) is an isopropyl group, and are methyl groups.

[Claim 7] The polyacetal resin constituent according to claim 4 whose metal salts are lithium salt, sodium salt, potassium salt, a calcium salt, magnesium salt, barium salt, aluminum salts, or such mixture.

[Claim 8] The polyacetal resin constituent according to claim 1 to 7 which comes to contain a stabilizer (C) 0.02 – 5 weight sections further to the polyacetal resin (A) 100 weight section.

[Claim 9] The polyacetal resin constituent according to claim 8 whose stabilizer (C) is a hindered phenol.

[Claim 10] The polyacetal resin constituent according to claim 1 to 9 which comes to contain fatty-acid metallic soap (D) 0.01 – the 1.0 weight sections further to the polyacetal resin (A) 100 weight section.

[Claim 11] The polyacetal resin constituent according to claim 1 to 10 which comes to contain the formaldehyde active substance (E) 0.01 – the 2.0 weight sections further to the polyacetal resin (A) 100 weight section.

[Claim 12] ISO Polyacetal resin mold goods according to claim 1 to 11 whose bending elastic modulus measured according to 178 is 2,600–3,300MPa.

[Claim 13] About a polyacetal resin constituent according to claim 1 to 12, they are injection molding, extrusion molding, compression molding, or the polyacetal resin mold goods that comes to carry out blow molding.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention — polyacetal resin and rosin — especially the mold goods of this invention are excellent in rigidity, heat-resistant rigidity, and a mechanical strength about the polyacetal resin constituent which consists of an additive added acids and if needed, and its mold goods.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyacetal (it is also called polyoxymethylene.) resin is excellent in the balance of mechanical characteristics, chemical resistance, sliding nature, etc., and the electrical and electric equipment and electronic parts, and the various machine parts of autoparts and others are widely used as a core as typical engineering plastics according to the processing being easy. In recent years, the improvement in the rigidity of polyacetal resin, heat-resistant rigidity, a mechanical strength, etc. is called for with expansion of the use range. the problems according to restoration of a fibrous filler etc. with this approach, such as a poor appearance of mold goods, and a fall of a sliding property, although the approach of filling up polyacetal resin with a fibrous filler etc. to such a demand if it is only the purpose which only raises rigidity and a mechanical strength is common — there is a problem of a toughness fall further and the demand cannot necessarily be met. Moreover, in order to crystallization speed up [of crystalline thermoplastics, such as polyolefine,], the inorganic crystal nucleating additive and the organic crystalline-nucleus agent are used (JP,9-31336,A). However, in polyacetal resin, it was not what the rigidity of mold goods, heat-resistant rigidity, and a mechanical strength are not necessarily especially satisfied with general-purpose copolymer resin of. Moreover, in the polyacetal copolymer, it is known by decreasing the amount of comonomers which carries out copolymerization that rigidity may be raised, without spoiling a sliding property and a mold-goods appearance substantially. However, not only the thermal stability and long term stability of a polyacetal copolymer which are obtained fall with loss in quantity of the amount of comonomers, but toughness falls by such technique. Moreover, there is a limitation in the rigid improvement accompanying loss in quantity of the amount of comonomers naturally. Namely, in zero, the meaning (thermal stability and long term stability are good) of a copolymer is lost, and the rigidity more than a polyacetal homopolymer is not acquired, but the amount of comonomers is impossible for the rigid improvement in a homopolymer. Furthermore, although it is also turning out that rigidity improves by introducing the moderate structure of cross linkage into the polymer frame of polyacetal resin, manufacture conditions need the detailed polymer design also in consideration of the fluid fall accompanying installation of the structure of cross linkage, or the effect of the property on other, and to be controlled. For this reason, raising rigidity and making it improve with an easy means moreover were searched for strongly, without polyacetal resin spoiling many outstanding properties which it originally has.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the polyacetal resin constituent for obtaining a polyacetal resin Plastic solid and it excellent in the mechanical property.

[0004]

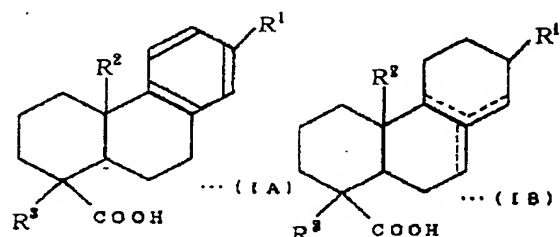
[Means for Solving the Problem] this invention persons — various polyacetal resin — various rosin — as a result of blending additives, such as acids and a stabilizer, it finds out that the above-mentioned trouble can be solved and came to complete this invention.

[0005] namely, the 1st of this invention — the polyacetal resin (A) 100 weight section and rosin — the polyacetal resin constituent which consists of acids (B) 0.001 — the 5 weight sections is offered. The 2nd provides with the polyacetal resin constituent of a publication the 1st of this invention whose polyacetal resin (A) of this invention is a polyacetal resin homopolymer, a polyacetal resin copolymer, branching polyacetal resin, bridge formation polyacetal resin, or such mixture. The 3rd provides with the polyacetal resin constituent of a publication the 1st of this invention whose polyacetal resin (A) of this invention is weight average molecular

weight 10,000–500,000, the total amount of end groups — 150 mmol/kg, and/or 4 or less mmol/kg of the amounts of hemi formal end groups, or 2. the 4th resin of this invention — the 1–3rd either of this inventions which were chosen from the group which acids (B) become from an amide with the monoamine of polyester; abietic acids with the ester with monoalcohol and polyalcohol of the metal salt of abietic acids; abietic acids which consists of dehydroabietic acid and a dihydroabietic acid, and partial metal salt; abietic acids, and a polyamide with polyamine and which are kinds at least is provided with the polyacetal resin constituent of a publication. The 5th of this invention provides with the polyacetal resin constituent of a publication the 4th of this invention as which abietic acids are expressed in the following type (IA) or (IB).

[0006]

[Formula 2]



[0007] (Among the formula, R₁, R₂, and R₃ show a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, or an aryl group, and even if they are each identical, they may differ). R₁ of a compound expressed with the formula (IA) of this invention or (IB) is an isopropyl group, and the 6th provides with the polyacetal resin constituent of a publication the 5th of this invention R₂ and whose R₃ are methyl groups. The 7th of this invention provides with the polyacetal resin constituent of a publication the 4th of this invention whose metal salts are lithium salt, sodium salt, potassium salt, a calcium salt, magnesium salt, barium salt, aluminum salts, or such mixture. The 8th of this invention provides with the polyacetal resin constituent of a publication the 1–7th either of this inventions which come to contain a stabilizer (C) 0.02 – 5 weight sections further to the polyacetal resin (A) 100 weight section. The 9th provides with the polyacetal resin constituent of a publication the 8th of this invention whose stabilizer (C) of this invention is a hindered phenol. The 10th of this invention provides with the polyacetal resin constituent of a publication the 1–9th either of this inventions which come to contain fatty-acid metallic soap (D) 0.01 – the 1.0 weight sections further to the polyacetal resin (A) 100 weight section. The 11th of this invention provides with the polyacetal resin constituent of a publication the 1–10th either of this inventions which come to contain the formaldehyde active substance (E) 0.01 – the 2.0 weight sections further to the polyacetal resin (A) 100 weight section. The 12th is ISO of this invention. The 1–11th either of this inventions whose bending modulus measured according to 178 are 2,600–3,300MPa is provided with the polyacetal resin mold goods of a publication. The 1–12th either of the 13th this invention of this invention is provided with injection molding, extrusion molding, compression molding, or the polyacetal resin mold goods that comes to carry out blow molding for the polyacetal resin constituent of a publication.

[0008]

[Embodiment of the Invention] the polyacetal resin constituent concerning this invention — polyacetal resin (A) and resin — it becomes acids (B) from other additives if needed.

[0009] The basic frame of a polymer is resin which has the repeat unit of –CH₂O–, and the polyacetal resin (A) used for polyacetal resin this invention has a homopolymer, a copolymer, branching polyacetal resin, bridge formation polyacetal resin, and other denaturation polyacetal resin as polyacetal resin (A). the above-mentioned polyacetal resin (A) — weight average molecular weight — usually — 10,000–500,000 — it is — the total amount of end groups — 15 – 150 mmol/kg — desirable — 20 – 100 mmol/kg — it is — especially — the amount of hemi formal end groups (a quantum is carried out by Proton NMR.) — 4 or less mmol/kg — desirable — 2 or less mmol/kg — it is — a melt index — 190 degrees C — setting — 0.5–80g/10min. — it is the thing of 1.5 – 50g /10min. preferably.

[0010] After carrying out the polymerization of the polyacetal resin homopolymer polyacetal resin homopolymer using anionic polymerization catalysts, such as ammonium salt, using annular oligomer, such as for example, a formaldehyde monomer or a trioxane, and tetra-oxane, it is resin which is obtained by carrying out stabilizing treatment, such as esterification, etherification, and urethane-izing, in an end and which consists of a parenchyma top oxy-methylene unit. However, a polyacetal resin homopolymer does not have especially a limit in the raw material and a manufacturing method.

[0011] The polyacetal resin copolymer which carried out the polymerization of the comonomer components, such as cyclic ether and/or an annular formal, by using annular oligomer, such as a trioxane and tetra-oxane, as

2005 03 24

dehydroabiatic acid, dihydropimaric acid, the pimaric acid like SANDARAKO pimaric acid and iso pimaric acid, and the Pallas thorin — acids; — the metal salt of these acids — partial metal salt; — the ester of these acids and monoalcohol, and polyester [with polyalcohol]; — it was chosen out of the group which consists of an amide of such acids and monoamines, and a polyamide with polyamine — it is a kind at least.

[0016] Especially as the above-mentioned abiatic acids, the compound (IA) expressed with said formula (IA) and the compound (IB) expressed with said formula (IB) are desirable. R1, R2, and R3 are a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, and an aryl group among said formula (IA) and a formula (IB). As the above-mentioned alkyl group, the alkyl group of the carbon numbers 1-8, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, heptyl, and octyl, etc. is mentioned, and these radicals may have substituents, such as hydroxyl, a carboxyl group, an alkoxy group, and a halogen. As the above-mentioned cycloalkyl radical, the cycloalkyl radical of the carbon numbers 5-8, such as cyclopentyl, cyclohexyl, and cycloheptyl one, etc. may mention, and ** and these radicals may have substituents, such as hydroxyl, a carboxyl group, an alkoxy group, and a halogen. As the above-mentioned aryl group, the aryl group of the carbon numbers 6-10, such as a phenyl group, a tolyl group, and a naphthyl group, etc. is mentioned, and these radicals may have substituents, such as hydroxyl, a carboxyl group, an alkoxy group, and a halogen. Even if the radical shown by these R1, R2, and R3 is the same respectively, they may differ. The compound whose R1 is an isopropyl group and R2 and whose R3 are methyl groups in the above is more desirable. Said dehydroabiatic acid etc. is mentioned as a compound expressed with a formula (IA), and said dihydroabiatic acid etc. is mentioned as a compound expressed with a formula (IB). Dehydrogenation is carried out, and the dehydroabiatic acid expressed with a formula (IA) is obtained disproportionation or by subsequently refining, and can use natural rosin, such as gum rosin, tall oil rosin, and wood rosin, as a commercial item.

[0017] rosin — as the metal salt or partial metal salt of acids (B), it is a 1 - trivalent metal salt, and, specifically, trivalent metals, such as divalent metals, such as univalent metals, such as a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, and caesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc, and aluminum, are mentioned. A univalent or divalent metal is [among these] desirable, and sodium, a potassium, and especially magnesium are desirable. as a metal salt — rosin — a metal is used in the range used as 0.05-1Eq per 1Eq of carboxyl groups of acids (B).

[0018] rosin — although it atomizes and uses in order to distribute homogeneity in polyacetal resin, it can dissolve in a solvent, or acids (B) can also be used, making it able to distribute using a surfactant or a water soluble polymer. the polyacetal resin constituent of this invention — the polyacetal resin (A) 100 weight section — receiving — rosin — acids (B) 0.001 - 5 weight sections — 0.05 - 2 weight section is added preferably.

[0019] The polyacetal resin constituent of this invention may contain reinforcing agents, such as other additives, for example, crystalline-germ agents other than the above, a stabilizer, a weathering stabilizer, the formaldehyde active substance, a plasticizer, lubricant, an antistatic agent, a coloring agent, a foaming agent, a flame retarder, a release agent, a surfactant, organic macromolecule fiber, and an inorganic fiber, the bulking agent, the extending agent, etc. according to the purpose.

[0020] Crystalline-nucleus agents other than the above (B*)

As a crystalline-nucleus agent (B*) added if needed by this invention Alkylidene like a 2 which is indicated by JP,9-71729,A, and 2'-methylenebis (4, 6-G t-butylphenyl) phosphate metal salt (they are carbon numbers 1-4). A screw (4) [6-G alkyl] A permutation phenyl FASUFETO metal (They are carbon numbers 1-4) said rosin — acids — The salt which can use the same metal as the metal salt of (B); A screw (4-t-butylphenyl) 4-alkyl (they are carbon numbers 1-8) phenyl phosphate metal (said rosin — same metal as metal salt of acids (B) can be used) salt; like a phosphate metal salt — alkyls, such as 1, 3, 2, and 4-JIBEN zylidene sorbitol, — (They are carbon numbers 1-8) Even if it has permuted Good 1, 3 and 2, 4-JIBEN zylidene sorbitol; A screw (4-t-butyl benzoic acid) the aromatic carboxylic acid of the carbon numbers 1-12, such as a metal (said rosin — same metal as metal salt of acids (B) can be used) salt; salicylic acid of benzoic acids which may be permuted, such as aluminum mono-hydroxide, and para hydroxybenzoic acid, — and metal (said rosin — same metal, aluminum, etc. as metal salt of acids (B) can be used) salt [, such as an alkylation object of those carbon numbers 1-8]; — an adipic acid — the crystalline-nucleus agent of inorganic compound systems, such as crystalline-nucleus agent [of organic compound systems, such as metal (said rosin — same metal, aluminum etc. as metal salt of acids (B) can be used) salts, such as a thio FENE carboxylic acid and a PIRORE carboxylic acid]; and talc, and a silica, is mentioned. rosin — acids — if [to (B) 100 weight section] — the rate of a compounding ratio of a crystalline-nucleus agent (B*) — the 0 - 100 weight section — desirable — 5 - 90 weight section — it is 10 - 80 weight section still more preferably. these crystalline-germ agents (B*) — rosin — if it uses together with acids (B), in addition to rigidity, heat-resistant rigidity, and a mechanical strength, a molding cycle will also improve.

[0021] Stabilizer (C)

As a stabilizer (C) added if needed by this invention, hindered phenols, a nitrogen content compound, alkali or the hydroxide of an alkaline earth metal, mineral salt, carboxylate, etc. can be mentioned. these — any one sort — or two or more sorts can use it, mixing. A triethylene glycol-screw which is indicated by patent No. 3087911 as the above-mentioned hindered phenols, for example [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)-propionate], A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate], Pentaerythritol-tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Octadecyl -3 -(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl)- Propionate, N and N'-hexamethylene-screw (3, 5-G t-butyl-4-hydroxy)-hydronalium SHIMMANAMIDO, 3 5-G t-butyl-4-hydroxy-benzyl FOSUFONETO-diethyl ester, 1, 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-4-hydroxybenzyl) benzene, 3, 9-screw [2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy]-1 and 1-dimethyl ethyl]-tetraoxaspiro [2, 4, 8, and 10-] [5, 5] undecane, 2,2'-methylene bis - (4-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-methylene bis - (4-ethyl-6-t-butylphenol), 1, 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl) butane, A 1,6-hexanediol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol-tetrakis [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)-propionate], Octadecyl -3 -(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)- Propionate, There is an N and N'-hexamethylene-screw (3-t - butyl-5-methyl-4-hydroxy-hydronalium SHIMMANAMIDO), N, and N'-screw-[3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxy phenol) propionyl] hydrazine etc. Also in these hindered phenol, it is a triethylene glycol-screw. - [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)-propionate], Pentaerythritol-tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], N and N'-hexamethylene-screw (3, 5-G t-butyl-4-hydroxy) hydronalium SHIMMANAMIDO, A 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate], 3 and 9-screw [2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy]-1 and 1-dimethyl ethyl]-tetraoxaspiro [2, 4, 8, and 10-] [5, 5] undecane is suitable. One kind of these hindered phenols may be used, and may be used combining two or more kinds. the loadings of a stabilizer (C) — the polyacetal resin (A) 100 weight section — receiving — 0.02 - 5 weight section — desirable — 0.05 - 2 weight section — it is the range of the 0.1 - 1.0 weight section still more preferably. If under the above-mentioned range is inadequate in respect of thermal stability and extrusion-molding nature and the above-mentioned range is exceeded, the stagnation coloring at the time of shaping will become remarkable.

[0022] Fatty-acid metallic soap (D)

As fatty-acid metallic soap (D) added if needed by this invention, it is the metal salt of the saturation of 8-30 carbon numbers which are indicated by patent No. 3087911, or partial saturation aliphatic carboxylic acid. These carboxylic acids may be permuted by hydroxyl. As saturation aliphatic carboxylic acid, an octanoic acid, a capric acid, a lauric acid, the Millis Chill acid, a palmitic acid, stearin acid, arachidic acid, behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, etc. are mentioned. As for partial saturation aliphatic carboxylic acid, octenate, undecylenic acid, oleic acid, an elaidic acid, a cetoleic acid, an erucic acid, brassidic acid, a sorbic acid, linolic acid, a linolenic acid, an arachidonic acid, a PURIPI all acid, and a steer roll acid are mentioned. A lauric acid, stearin acid, and behenic acid are desirable also especially in these aliphatic carboxylic acid. as the metal of a fatty-acid metal salt — said rosin — although the metal of the metal salt of acids (B) can be used, they are calcium, magnesium, or barium preferably. However, a fatty-acid metal salt has that desirable whose chlorides, such as a calcium chloride and a sodium chloride, are 100 ppm or less. If such a fatty-acid metal salt (D) is used together with said rosin acid (B), the synergistic effect will arise and the rigidity of polyacetal resin etc. will improve much more. the addition of a fatty-acid metal salt (D) — the polyacetal resin 100 weight section — receiving — the 0.01 - 1.0 weight section — it is the 0.02 - 0.5 weight section preferably. When fewer than the above-mentioned range, the heat-resistant amelioration effectiveness is inadequate, and since discoloration is intense, in the above-mentioned *****, it is not desirable.

[0023] Formaldehyde active substance (E)

At least one sort of formaldehyde active substance chosen from the group which consists of an amount compound of giant molecules (E2) which has the low molecular weight compound (E1) and formaldehyde reactivity nitrogen atom which have a formaldehyde reactivity nitrogen atom which is indicated by patent No. 3087911 as the formaldehyde active substance (E) added if needed by this invention is used. The above-mentioned low molecular weight compound (E1) is a low molecular weight compound of a monomer or oligomer extent, and (1) dicyandiamide, (2) amino permutation triazine, etc. are mentioned as the example. As amino permutation triazine of (2), for example Guanamine (2, 4-diamino-sym-triazine), A melamine (2, 4, 6-triamino-sym-triazine), N-butyl melamine, N-phenyl melamine, N, and N-diphenyl melamine, N, and N-diaryl melamine, N, N', an N"-triphenyl melamine, N-methylol melamine, An N and N'-dimethylol melamine, N, N', N"-trimethylolmelamine, Benzoguanamine (2, 4-diamino-6-phenyl-sym-triazine), 2, 4-diamino-6-methyl-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-butyl-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-benzyloxy-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-butoxy-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-cyclohexyl-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-chloro-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-mercapto-sym-triazine, 2, 4-diauxy 6-amino-sym-triazine (AMERAITO), 2-oxy — There is 4, 6-diamino-sym-triazine (AMERIN), N, N', and N'-tetracyano ethylbenzo guanamine etc. In these, a dicyandiamide and a

melamine are desirable. Moreover, the above-mentioned amount compound of macromolecules (E2), the polymer of (i) amino permutation triazine and formaldehyde, (ii) polyamide resin, and an acrylamide (iii) system polymer are mentioned. As a polymer of the amino permutation triazine of (i), and formaldehyde, there is a melamine-formaldehyde polymer etc., for example. As polyamide resin of (ii), these copolymerization objects, for example, nylon 6, such as Nylon 46, nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 612, and Nylon 12, /6-6, nylon 6 /6-6 /6-10, and nylon 6 /6-12 grade are mentioned. The copolymer obtained by carrying out the polymerization of the homopolymer obtained by carrying out the polymerization of the copolymer obtained by carrying out the polymerization of the homopolymer obtained as an acrylamide system polymer of (iii) by carrying out the polymerization of acrylamide or its derivative under existence of a metal alcoholate, acrylamide or its derivative, and other vinyl monomers under existence of a metal alcoholate, acrylamide, or its derivative under existence of radical polymerization catalyst, acrylamide or its derivative, and other vinyl monomers under existence of radical polymerization catalyst is mentioned. The Poly beta-alanine and polyacrylamide are mentioned as a desirable example of an acrylamide system polymer. The weight average molecular weight of the amount compound of macromolecules (E2) is 3000 or more still more preferably 1000 or more preferably. The above-mentioned formaldehyde active substance (E) demonstrates the effectiveness of improving the thermal stability of resin, when the temperature at the time of fabrication is higher than usual, or when working speed is remarkable and slow. the loadings of the formaldehyde active substance (E) — the polyacetal resin (A) 100 weight section — receiving — the formaldehyde active substance (E) 0.01 — the 2.0 weight sections — it is the 0 — 1.0 weight section preferably. In the above-mentioned *****, it is not desirable in order for the stagnation at the time of shaping to color.

[0024] The following are mentioned as other additives. As light stabilizer, (I) benzotriazol system matter, (II) oxalic acid anilide system matter, and (III) the hindered amine system matter are desirable. (I) As benzotriazol system matter, for example 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3,5-G t-butyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3,5-G isoamyl-phenyl) benzotriazol, 2-[2'-hydroxy-3 and 5-screw-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl]-2H-benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxy phenyl) benzotriazol etc. is mentioned. They are 2-[2'-hydroxy-3 and 5-screw-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl]-2H-benzotriazol and 2-(2'-hydroxy-3,5-G t-butyl-phenyl) benzotriazol preferably. (II) As oxalic acid anilide system matter, 2-ethoxy-2'-ethyl-oxalic acid-bis anilide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyl-oxalic acid-bis anilide, 2-ethoxy-3'-dodecyl oxalic acid bisanilide, etc. are mentioned, for example. These matter may be used independently, respectively and may be used combining two or more sorts. (III) As hindered amine system matter 4-acetoxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-stearoyl oxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-acryloyloxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-(phenyl acetoxy)-2,2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine 4-benzoyloxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-methoxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-stearyl oxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-cyclohexyloxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzyloxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-phenoxy-2,2,6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-(ethyl carbamoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-(cyclohexylcarbamoyloxy)-2,2 and 6,6-tetramethylpiperidine, 4-(phenylcarbamoyloxy)-2,2 and 6,6-tetramethylpiperidine, Screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidine)-carbonate, A screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-OKISA rate, Screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-malonate, Screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacate, A screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-horse mackerel peat, Screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-terephthalate, 1,2-screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy)-ethane, alpha and alpha'-screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy)-para xylene, The screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) tolylene -2,4-dicarbamate, The screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylene -1,6-dicarbamate, Tris (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-benzene -1,3,5-TORIKARUBOKISHI rate, Tris (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-benzene -1,3, and 4-TORIKARUBOKISHI rate etc. is mentioned and it is screw (2,2,6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacate preferably. The above-mentioned hindered amine system matter may be used independently, respectively, and may be used combining two or more sorts. Moreover, the combination of the benzotriazol system matter (above-mentioned [I]) and the hindered amine system (III) matter is the most desirable, and it can combine and use by the quantitative ratio of arbitration. The amount of the sum total used is the range of 0.01 — 3 weight section to the polyacetal resin 100 weight section. As lubricant or a release agent, the ester of alcohol, a fatty acid and alcohol, the ester of a fatty acid and alcohol, and dicarboxylic acid, a fatty-acid amide, polyoxy alkylene glycol, and average degree of polymerization are the olefin compounds and silicone oil which are 10-500. As the above-mentioned alcohol, any of monohydric alcohol and polyhydric alcohol are sufficient. As monohydric alcohol, octyl alcohol, capryl lactam alcohol, Nonyl alcohol, decyl alcohol, undecyl alcohol, lauryl alcohol, Tridecyl alcohol, myristyl alcohol, BENTA decyl alcohol, Cetyl alcohol, heptadecyl alcohol, stearyl alcohol, Oleyl alcohol, nona decyl alcohol, EIKO sill alcohol, Behenyl alcohol, ceryl alcohol, melissyl alcohol, 2-hexyl decanol, 2-iso heptyl ISHIUN decanol, 2-octyl dodecanol, 2-DESHIRU tetra-decanol, 2-ethyl stearyl

alcohol, etc. are mentioned. As polyhydric alcohol, it is the polyhydric alcohol containing 2-6 carbon atoms, for example, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol dipropylene glycol, butanediol, pentanediol, hexandiol, a glycerol, diglycerol, triglycerol, erythritol, pentaerythritol, arabitol, ribitol, xylitol, sorbite, sorbitan, a sorbitol, a mannitol, etc. are mentioned. As the above-mentioned fatty acid, they are a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, palmitic acid, stearic acid, 12-hydroxy stearic acid, an ARAGIN acid, and BEHE. The fatty acids which exist in the nature which comes to contain the Nin acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, a montanoic acid, a melissic acid, a cello blastin acid, undecylenic acid, oleic acid, an elaidic acid, a cetoleic acid, an erucic acid, brassidic acid, a sorbic acid, linolic acid, a linolenic acid, an arachidonic acid, a PUROPI all acid, a steer roll acid, and this component, or such mixture are mentioned. These fatty acids may be permuted by the hydroxy group. As ester of the above-mentioned alcohol and monocarboxylic acid, there is fatty acid ester preferably guided from a palmitic acid, stearic acid, behenic acid, the fatty acid chosen from the montanoic acid, and the polyhydric alcohol chosen from a glycerol, pentaerythritol, sorbitan, and a sorbitol among fatty-acid compounds. There may be a hydroxyl group of these fatty-acid-ester compounds, or there may be. [no] Moreover, any of monoester, diester, and triester are sufficient. Moreover, the hydroxyl group may be blocked by the way acid etc. When desirable fatty acid ester is illustrated, glycerol monopalmitate, Glycerol dipalmitate, glycerol tripalmitate, glycerol monostearate, Glycerol distearate, glycerol tristearate, glycerol monobehenate, Glycerine dibehenate, glycerine tribehenate, glycerol mono-MONTANETO, Glycerol JIMONTANETO, glycerol TORIMONTANETO, pentaerythritol monopalmitate, Pentaerythritol dipalmitate, pentaerythritol tripalmitate, Pentaerythritol tetra-palmitate, pentaerythritol monostearate, Pentaerythritol distearate, pentaerythritol tristearate, Pentaerythritol tetra-stearate, pentaerythritol mono-behenate, Pentaerythritol dibehenate, pentaerythritol tribehenate, Pentaerythritol tetra-behenate, pentaerythritol mono-MONTANETO, Pentaerythritol JIMONTANETO, pentaerythritol TORIMONTANETO, Pentaerythritol tetra-MONTANETO, sorbitan monopalmitate, Sorbitan dipalmitate, sorbitan tripalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan distearate, sorbitan tristearate, sorbitan mono-behenate, Sorbitan dibehenate, sorbitan tribehenate, sorbitan mono-MONTANETO, Sorbitan JIMONTANETO, sorbitan TORIMONTANETO, sorbitol monopalmitate, Sorbitol dipalmitate, sorbitol tripalmitate, sorbitol monostearate, They are sorbitol distearate, sorbitol tristearate, sorbitol mono-behenate, sorbitol dibehenate, sorbitol tribehenate, sorbitol mono-MONTANETO, sorbitol JIMONTANETO, and sorbitol TORIMONTANETO. Moreover, the way acid ester of glycerol mono-fatty acid ester is also mentioned as an aliphatic series ester compound which blocked the hydroxyl group from the way acid etc. The ester of the above-mentioned alcohol and dicarboxylic acid As alcohol, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, t-butyl alcohol, N-amyl alcohol, 2-pentanol, n-heptyl alcohol, Saturation and unsaturated alcohol, such as n-octyl alcohol, n nonyl alcohol, lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol, and behenyl alcohol, It is the monoester and diester which used oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a UNDEKANIN acid, a brasylic acid, a maleic acid, boletic acid, glutaconic acid, etc. as dicarboxylic acid. As the above-mentioned fatty-acid amide, the aliphatic series amide compound which consists of with a carbon numbers of 16 or more aliphatic carboxylic acid, fatty amine, or aliphatic series diamine is used. As a carboxylic acid which constitutes an aliphatic series amide, a palmitic acid, an iso palmitic acid, stearic acid, isostearic acid, behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, a heptacosane acid, a montanoic acid, a melissic acid, a RAKUSERU acid, a cetoleic acid, an erucic acid, etc. are mentioned. Moreover, ammonia, ethylenediamine, etc. are mentioned as an amine and diamine. As an example of this amide compound, a stearyl amide, a palmityl amide, oleylamide, methylenebisstearamide, ethylene-bis-stearamide, ethylene bis(oleylamide), etc. are mentioned. As the above-mentioned polyoxy alkylene glycol, the polycondensation object which makes alkylene glycol a monomer is mentioned as the first group. For example, polyethylene-glycol, polypropylene-glycol, and polyethylene-glycol-polypropylene-glycol block polymer etc. is mentioned. 5-1000, and the more desirable range of the range where such polymerization degree is desirable are 10-500. The second group is an ether compound formed from the first group's polyoxy alkylene glycol and fatty alcohol. For example, the polyethylene-glycol oleyl ether (ethyleneoxide polymerization degree 5-50), The polyethylene-glycol cetyl ether (ethyleneoxide polymerization degree 5-20), Polyethylene-glycol stearyl ether (ethyleneoxide polymerization degree 5-30), The polyethylene-glycol lauryl ether (ethyleneoxide polymerization degree 5-30), The polyethylene-glycol tridecyl ether (ethyleneoxide polymerization degree 5-30), The polyethylene-glycol nonylphenyl ether (ethyleneoxide degrees of polymerization 2-100), polyethylene-glycol octyl phenyl ether (ethyleneoxide degrees of polymerization 4-50), etc. are mentioned. The third group is the first group and quantity. It is an ester compound with a class fatty acid. For example, polyethylene glycol monolaurate (ethyleneoxide degrees of polymerization 2-30), polyethylene-glycol monostearate (ethyleneoxide degrees of polymerization 2-50), polyethylene-glycol monooleate (ethyleneoxide degrees of polymerization 2-10), etc. are mentioned. The olefin compound whose average degree of polymerization of what is used above is otherwise

10-500; poly dimethylsiloxane, a poly methylphenyl siloxane, etc. are mentioned. The amount of these lubricant or the release agent used is 0.05 - 3 weight section to the polyacetal resin 100 weight section. If there are many additions, the ***** of the resin to an extruder screw will be worsened in extrusion molding.

[0025] for manufacturing the polyacetal resin constituent of this invention — polyacetal resin (A) and rosin — the well-known approach used in case said various additives by which need ***** addition is carried out with acids (B), a filler, reinforcing materials, etc. are blended to a polymer is conventionally employable. For example, it can manufacture using a PURASUTO mill, a kneader, 1 shaft extruder, a biaxial extruder, etc. mixing and by carrying out melting mixing at about 150-250 degrees C preferably. moreover, rosin — said various additives by which need ***** addition is carried out with acids (B), a filler, reinforcing materials, a stabilizer, etc. can be blended with polyacetal resin (A) in the form of the masterbatch which contains high concentration with a Henschel mixer, a blender, etc., can mix this masterbatch and the polyacetal resin (A) of an initial complement, and can also manufacture the polyacetal resin constituent of this invention.

[0026] About the mold goods obtained from the polyacetal resin constituent of this invention by carrying out injection molding, it is ISO. The bending elastic modulus was measured according to 178. According to this invention, a bending elastic modulus improves 5 to 30%. Although the absolute value of a bending elastic modulus is based on the class of polyacetal resin, it improves to 2,600-3,300MPa.

[0027] The manufacture of mold goods made into the purpose is presented with the polyacetal resin constituent of this invention by the various fabricating methods, such as injection molding, extrusion molding, and blow molding.

[0028]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these. The section and especially % are mass criteria except being shown.

[0029] The polyacetal resin used in the example and the example of a comparison is as follows.

A-1: Polyacetal resin copolymer [the Polyplastics make and Duracon TM M90]

A-2: Polyacetal resin copolymer [the Polyplastics make and Duracon TM M25]

A-3: Polyacetal resin copolymer [the Polyplastics make and Duracon TM M270]

A-4: Polyacetal resin copolymer [the Polyplastics make and Duracon TM M450]

A-5: Polyacetal resin homopolymer [the E. I. du Pont de Nemours & Co. make and Dirlin TM100P]

[0030] Polyacetal resin A-6 to A-13 was compounded as follows.

The barrel in which the jacket which lets heat (cold) intermediation pass on the <polymerization method> outside is attached, and a cross section has the configuration with which a part of two circles lap, Rotating two revolving shafts which attached the paddle by 150rpm using the continuous system mixing reaction machine which consists of revolving shafts with a paddle, respectively It adds at a monomer presentation rate which shows a trioxane, JIOKINRAN, and a cyclic ether compound below. Furthermore, the methylal was continuously supplied as a molecular-weight modifier, addition supply of the homogeneous mixture which mixed the boron-trifluoride gas of a catalyst so that it might become 0.008 % of the weight was carried out continuously, and the bulk polymerization was performed. In addition to the 60-degree C water solution which contains triethylamine 0.05% of the weight with through, the resultant discharged from the polymerization machine deactivated the catalyst in the crusher promptly. Furthermore, the rough polyacetal copolymer was obtained after separation, washing, and desiccation. Subsequently, to this rough polyacetal copolymer 100 weight section, 0.3 weight section addition of 4 weight sections and the PENDA ERIS retail-tetrakis [3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] was carried out, melting kneading of the 5 % of the weight water solution of triethylamines was carried out at 210 degrees C with the biaxial extruder, and the unstable part was removed.

<Monomer presentation [of the prepared polyacetal resin] (unit is mol%)> A-6 : A trioxane (95.75), 1, 3-dioxolane (4), branching polyacetal resin A-7 that comes to carry out the polymerization of the n-butyl glycidyl ether (0.25) : A trioxane (97.75), 1, 3-dioxolane (2), branching polyacetal resin A-8 that comes to carry out the polymerization of the n-butyl glycidyl ether (0.25) : A trioxane (91.75), 1, 3-dioxolane (8), branching polyacetal resin A-9 that comes to carry out the polymerization of the n-butyl glycidyl ether (0.25) : A trioxane (91.75), branching polyacetal resin A-10 which comes to carry out the polymerization of the 1 and 3-dioxolane (8) 2-ethylhexyl glycidyl ether (0.25) : A trioxane (97.97), 1, 3-dioxolane (2), bridge formation polyacetal resin A-11 that comes to carry out the polymerization of the trimethylolpropane triglycidyl ether (0.03) : A trioxane (95.97), 1, 3-dioxolane (4), bridge formation polyacetal resin A-12 that comes to carry out the polymerization of the trimethylolpropane triglycidyl ether (0.03) : A trioxane (97.97), 1, 3-dioxolane (2), bridge-formation polyacetal resin A-13 that comes to carry out the polymerization of the pentaerythritol tetraglycidyl ether (0.03): A trioxane (98), 1, the polyacetal resin copolymer that comes to carry out the polymerization of the 3-dioxolane (2) [0031] The following were added to the above-mentioned polyacetal resin.

B-1: Rosin acid magnesium salt (the product made from Arakawa Chemical industry, pineapple crystal KM-

1500)

C-1: Hindered phenolic compound (the product made from Ciba Specialty Chemical, and Irganox 1010)

D-1: magnesium stearate D-2: calcium stearate E-1: — a melamine (the Mitsubishi Chemical make, Melamine)

[0032] Each characteristic value of an example and the example of a comparison was calculated as follows.

[Traction characteristics] ISO ISO after fabricating the test piece (width of face: 10mm, thickness: 4mm)

according to 3167 and leaving it under the condition of the temperature of 23 degrees C, and 50% of humidity for 48 hours It measured according to 527.

[Bending property] ISO ISO after fabricating the test piece (die length: 80mm, width of face: 10mm,

thickness: 4mm) according to 3167 and leaving it under the condition of the temperature of 23 degrees C, and 50% of humidity for 48 hours It measured according to 178.

[0033] It blended with examples 1-7 and the [examples 1-2 of comparison] polyacetal resin copolymer [the Polyplastics make and Duracon TMM90] at a rate which shows rosin acid magnesium salt, a hindered phenolic compound, a fatty acid metal salt, and the formaldehyde active substance in Table 1, melting kneading was carried out with the extruder of 200 degrees C of cylinder temperatures, and the constituent of a pellet type was prepared. Subsequently, the test piece was created using the injection molding machine from the constituent of this pellet type, and each characteristic value was measured. It evaluated by preparing the constituent which does not add rosin acid magnesium salt by the same approach for the comparison. A result is shown in Table 1.

[0034]

[Table 1]

表1

	樹脂組成						評価結果							
	ポリアセタール樹脂		ロジン酸類		ヒンダードフェノール		脂肪酸塩		ホルムアルデヒド反応性物質		引張強度 (Mpa)	伸び (%)	曲げ強度 (Mpa)	曲げ弾性率 (Mpa)
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部				
実施例1	A-1	100	B-1	0.05	C-1	0.3			E-1	0.2	84	30	2660	
実施例2	"	"	"	0.1	"	"			"	"	66	23	2740	
実施例3	"	"	"	0.5	"	"			"	"	68	20	2800	
実施例4	"	"	"	0.5	"	"	D-1	0.1	"	"	70	16	2950	
実施例5	"	"	"	0.5	"	"	D-2	0.1	"	"	69	18	2870	
実施例6	"	"	"	1.0	"	"			"	"	70	17	2910	
実施例7	"	"	"	2.0	"	"			"	"	70	18	2900	
比較例1	"	"			"	"			"	"	61	38	2500	
比較例2	"	"			"	"			"	"	60	42	2490	

[0035] [Examples 8-10 and examples 3-5 of a comparison] It blended with various kinds of polyacetal resin copolymers (the Polyplastics make, Duracon TM M25, and [M270 and M450]) at a rate which shows rosin acid magnesium salt, a hindered phenolic compound, and the formaldehyde active substance in Table 2, melting kneading was carried out with the extruder of 200 degrees C of cylinder temperatures, and the constituent of a pellet type was prepared. Subsequently, the test piece was created using the injection molding machine from the constituent of this pellet type, and each characteristic value was measured. It evaluated by preparing the constituent which does not add rosin acid magnesium salt by the same approach for the comparison. A result is

shown in Table 2.

[0036] It blended with the example 11 and the [example 6 of comparison] polyacetal resin homopolymer [the E. I. du Pont de Nemours & Co. make and Dirline TM 100P] at a rate which shows rosin acid magnesium salt in Table 2, melting kneading was carried out with the extruder of 210 degrees C of cylinder temperatures, and the constituent of a pellet type was prepared. Subsequently, the test piece was created using the injection molding machine from the constituent of this pellet type, and each characteristic value was measured. It evaluated by preparing the constituent which does not add rosin acid magnesium salt by the same approach for the comparison. A result is shown in Table 2.

[0037]

[Table 2]

	樹脂組成										評価結果			
	ポリアセタール樹脂		ロジン酸類		ヒンダードフェノール		脂肪酸塩		ホルムアルデヒド反応性物質		引張強度 (Mpa)	伸び (%)	曲げ強度 (Mpa)	曲げ弾性率 (Mpa)
			種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部				
実施例 8	A-2	100	B-1	0.5	C-1	0.3			E-1	0.2	67	19	86	2650
比較例 3	"	"		"	"	"			"	"	61	33	78	2250
実施例 9	A-3	100	B-1	0.5	"	"			"	"	68	16	95	2850
比較例 4	"	"		"	"	"			"	"	84	29	89	2550
実施例 10	A-4	100	B-1	0.5	"	"			"	"	71	13	99	2880
比較例 5	"	"		"	"	"			"	"	65	25	90	2600
実施例 11	A-5	100	B-1	0.5							76	14	98	2700
比較例 6	"	"			"	"					69	33	86	2450

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi ejje

[0039]

[Table 3]

表3

	樹脂組成						評価結果			
	ポリアセタール樹脂		ロジン酸類		ヒンダードフェノール		脂肪酸塩		ホルムアルデヒド反応性物質	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実施例 12	A-6	100	B-1	0.5	C-1	0.3			E-1	0.2
13	A-7	"	"	"	"	"			"	"
14	A-8	"	"	"	"	"			"	"
15	A-9	"	"	"	"	"			"	"
16	A-10	"	"	"	"	"			"	"
17	A-11	"	"	"	"	"			"	"
18	A-12	"	"	"	"	"			"	"
19	A-13	"	"	"	"	"			"	"
比較例 7	A-6	100			C-1	0.3			E-1	0.2
8	A-7	"			"	"			"	"
9	A-8	"			"	"			"	"
10	A-9	"			"	"			"	"
11	A-10	"			"	"			"	"
12	A-11	"			"	"			"	"
13	A-12	"			"	"			"	"
14	A-13	"			"	"			"	"
							引張強度 (Mpa)	伸び (%)	曲げ強度 (Mpa)	曲げ弾性率 (Mpa)
							66	17	88	2590
							70	18	90	2790
							63	20	77	2310
							66	18	89	2600
							75	14	101	2960
							74	14	89	2880
							76	13	103	2980
							73	17	96	2820
							62	35	80	2400
							65	32	83	2500
							58	35	70	2100
							62	35	80	2400
							69	20	93	2650
							68	20	89	2580
							69	20	93	2650
							66	31	87	2540

[0040]

[Effect of the Invention] According to this invention, rigidity, heat-resistant rigidity, polyacetal resin excellent in the mechanical strength, especially a copolymer are obtained.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201334

(P2002-201334A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002. 7. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00	C E Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 33/26		C 0 8 L 33/26	
61/28		61/28	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-399528 (P2000-399528)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 穴田 幸雄

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72) 発明者 大川 秀俊

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物及びその成形品

(57) 【要約】

【課題】 機械的性質に優れたポリアセタール樹脂成形体を得るためのポリアセタール樹脂組成物。

【解決手段】 重量平均分子量10,000~500,000、総末端基量15~150mmol/kg、ヘミホルマール末端基量4mmol/kg以下、メルトインデックス(190℃)0.5~80g/10min.であるポリアセタール樹脂コポリマー100重量部とロジン酸マグネシウム塩0.001~5重量部とからなるポリアセタール樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂(A)100重量部とロジン酸類(B)0.001~5重量部とからなるポリアセタール樹脂組成物。

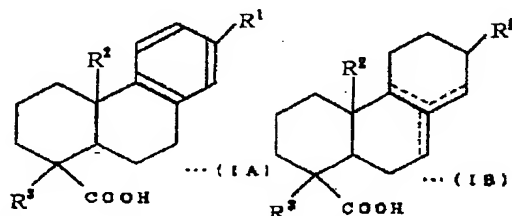
【請求項2】 ポリアセタール樹脂(A)が、ポリアセタール樹脂ホモポリマー、ポリアセタール樹脂コポリマー、分岐ポリアセタール樹脂、架橋ポリアセタール樹脂、又はこれらの混合物である請求項1に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアセタール樹脂(A)が、重量平均分子量10,000~500,000、総末端基量15~150mmol/kg、及び/又はヘミホルマル末端基量4mmol/kg以下である請求項1又は2に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 ロジン酸類(B)が、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸からなるアビエチン酸類；アビエチン酸類の金属塩、部分金属塩；アビエチン酸類のモノアルコールとのエステルおよびポリアルコールとのポリエステル；アビエチン酸類のモノアミンとのアミドおよびポリアミンとのポリアミドからなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項1~3のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】 アビエチン酸類が、下記式(IA)又は(IB)で表される請求項4に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、各同一であっても異なってもよい)。

【請求項6】 式(IA)又は(IB)で表される化合物の R^1 がイソプロピル基であり、 R^2 および R^3 がメチル基である請求項5に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】 金属塩がリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、アルミニウム塩又はこれらの混合物である請求項4に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項8】 ポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して、安定剤(C)0.02~5重量部をさらに含んでなる請求項1~7のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項9】 安定剤(C)がヒンダードフェノールである請求項8に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項10】 ポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して、脂肪酸金属石鹸(D)0.01~1.0重量部をさらに含んでなる請求項1~9のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項11】 ポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して、ホルムアルデヒド反応性物質(E)0.01~2.0重量部をさらに含んでなる請求項1~10のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項12】 ISO 178に準じて測定した曲げ弾性率が2,600~3,300MPaである請求項1~11のいずれかに記載のポリアセタール樹脂成形品。

【請求項13】 請求項1~12のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物を、射出成形、押出成形、圧縮成形もしくは中空成形してなるポリアセタール樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアセタール樹脂、ロジン酸類および必要に応じて添加される添加剤とからなるポリアセタール樹脂組成物、及びその成形品に関するものであり、本発明の成形品は、特に剛性、耐熱剛性、機械的強度に優れる。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール(ポリオキシメチレンともいう)樹脂は機械的性質、耐薬品性、摺動性等のバランスに優れ、且つ、その加工が容易であることにより代表的なエンジニアリングプラスチックとして電気・電子部品、自動車部品その他の各種機械部品を中心として広く利用されている。近年、利用範囲の拡大に伴い、ポリアセタール樹脂の剛性、耐熱剛性、機械的強度等の向上が求められている。このような要求に対し、単に剛性、機械的強度を向上させるだけの目的であれば、ポリアセタール樹脂に繊維状フィラー等を充填する方法が一般的であるが、この方法では、繊維状フィラー等の充填による成形品の外観不良や摺動特性の低下等の問題や、更には靱性低下の問題があり、必ずしも要求に応えることはできない。また、ポリオレフィン等結晶性熱可塑性樹脂の結晶化速度を速めるために、例えば無機結晶核剤や有機結晶核剤が用いられている(特開平9-31336号公報)。しかし、ポリアセタール樹脂では、特に汎用のコポリマー樹脂では、成形品の剛性、耐熱剛性、機械的強度が必ずしも満足するものではなかった。また、ポリアセタールコポリマーにおいては、共重合させるコモノマー量を減少させることにより、摺動特性や成形品外観を実質的に損なうことなく剛性を向上させ得ることが知られている。しかしながら、このような手法では、コモノマー量の減量に伴い、得られるポリアセタールコポリマーの熱安定性や長期安定性が低下するのみならず、靱性も低下する。また、コモノマー量の減量に伴う剛性等の改善には必ずと限界がある。即ち、コモノマー

量がゼロでは、コポリマーの意義(熱安定性や長期安定性が良い)が失われるし、ポリアセタールホモポリマー以上の剛性は得られず、ホモポリマーの剛性向上は不可能である。さらに、ポリアセタール樹脂のポリマー骨格中に適度の架橋構造を導入することにより剛性が向上することも分かりつつあるが、架橋構造の導入に伴う流動性の低下やその他の特性への影響も考慮した詳細なポリマー設計や製造条件の制御が必要である。このため、ポリアセタール樹脂が本来有する優れた諸特性を損なうことなく、剛性を向上させること、しかも、簡単な手段で向上させることが強く求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、機械的性質に優れたポリアセタール樹脂成形体及びそれを得るためのポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的としている。

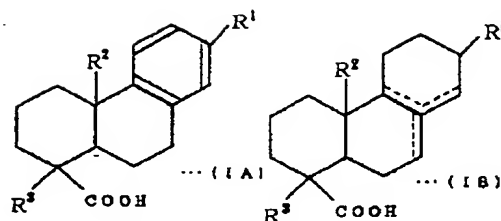
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、各種ポリアセタール樹脂に各種ロジン酸類及び、安定剤等の添加物を配合した結果、上記問題点を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明の第1は、ポリアセタール樹脂(A)100重量部とロジン酸類(B)0.001~5重量部とからなるポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第2は、ポリアセタール樹脂(A)が、ポリアセタール樹脂ホモポリマー、ポリアセタール樹脂コポリマー、分岐ポリアセタール樹脂、架橋ポリアセタール樹脂、又はこれらの混合物である本発明の第1に記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、ポリアセタール樹脂(A)が、重量平均分子量10,000~500,000、総末端基量15~150mmol/kg、及び/又はヘミホルマル末端基量4mmol/kg以下である本発明の第1又は2に記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第4は、ロジン酸類(B)が、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸からなるアビエチン酸類；アビエチン酸類の金属塩、部分金属塩；アビエチン酸類のモノアルコールとのエステルおよびポリアルコールとのポリエステル；アビエチン酸類のモノアミンとのアミドおよびポリアミンとのポリアミドからなる群から選ばれた少なくとも一種である本発明の第1~3のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第5は、アビエチン酸類が、下記式(IA)又は(IB)で表される本発明の第4に記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。

【0006】

【化2】



【0007】(式中、R¹、R²およびR³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、各同一であっても異なってもよい)。本発明の第6は、式(IA)又は(IB)で表される化合物のR¹がイソプロピル基であり、R²およびR³がメチル基である本発明の第5に記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第7は、金属塩がリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、アルミニウム塩又はこれらの混合物である本発明の第4に記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第8は、ポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して、安定剤(C)0.02~5重量部をさらに含んでなる本発明の第1~7のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第9は、安定剤(C)がヒンダードフェノールである本発明の第8に記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第10は、ポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して、脂肪酸金属石鹸(D)0.01~1.0重量部をさらに含んでなる本発明の第1~9のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第11は、ポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して、ホルムアルデヒド反応性物質(E)0.01~2.0重量部をさらに含んでなる本発明の第1~10のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第12は、ISO 178に準じて測定した曲げ弾性率が2,600~3,300MPaである本発明の第1~11のいずれかに記載のポリアセタール樹脂成形品を提供する。本発明の第13は、本発明の第1~12のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物を、射出成形、押出成形、圧縮成形もしくは中空成形してなるポリアセタール樹脂成形品を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に係るポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂(A)と、ロジン酸類(B)と、必要に応じて他の添加物とからなる。

【0009】ポリアセタール樹脂

本発明に用いるポリアセタール樹脂(A)は、ポリマーの基本骨格が-CH₂O-の繰返し単位を有する樹脂であり、ポリアセタール樹脂(A)としてはホモポリマー、コポリマー、分岐ポリアセタール樹脂、架橋ポリアセタール樹脂、その他の変性ポリアセタール樹脂がある。上記ポリアセタール樹脂(A)は、重量平均分子量が通常10,000~500,000であり、総末端基

量が15~150mmol/kg、好ましくは20~100mmol/kgであり、特にヘミホルマル末端基量（プロトンNMRにより定量される。）が4mmol/kg以下、好ましくは2mmol/kg以下であり、メルトインデックスが190℃において0.5~80g/10min、好ましくは1.5~50g/10min、のものである。

【0010】ポリアセタール樹脂ホモポリマー

ポリアセタール樹脂ホモポリマーは、例えばホルムアルデヒド単量体又はトリオキサンやテトラオキサン等の環状オリゴマーを用いて、アンモニウム塩等のアニオン重合触媒を用いて重合した後、末端をエステル化、エーテル化、ウレタン化等の安定化処理をして得られる、実質上オキシメチレン単位からなる樹脂である。しかし、ポリアセタール樹脂ホモポリマーは、その原料、製造法等には特に制限はない。

【0011】ポリアセタール樹脂コポリマー

ポリアセタール樹脂コポリマーとしては、トリオキサンやテトラオキサン等の環状オリゴマーを原料として、環状エーテル及び／又は環状ホルマル等のモノマー成分とを重合したポリアセタール樹脂コポリマーが挙げられ、ランダムコポリマーであっても、ブロックコポリマーであってもよく、またその原料、触媒、製造法等には特に制限はない。ここで、ポリアセタール樹脂コポリマーの製造においてコポリマー成分として使用される環状エーテル及び／又は環状ホルマルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス（クロルメチル）オキセタン、テトラヒドロフラン、トリオキセパン、1,3-ジオキソラン、エチレングリコールホルマル、プロピレングリコールホルマル、ジエチレングリコールホルマル、トリエチレングリコールホルマル、1,4-ブタンジオールホルマル、1,5-ペンタンジオールホルマル、1,6-ヘキサジオールホルマル等が挙げられ、その中でも、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマル、1,4-ブタンジオールホルマルが好ましい。これら環状エーテル及び／又は環状ホルマルの使用量は成形品の剛性、熱安定性、耐薬品性等を考慮すると、好ましくはトリオキサンに対して1種又は2種以上で合わせて0.05~20重量%、特に好ましくは0.1~15重量%である。

【0012】ポリアセタール樹脂コポリマーの製造において使用されるカチオン重合触媒としては、四塩化鉛、四塩化スズ、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化バナジウム、三塩化アンチモン、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ

化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物、過塩素酸、アセチルパークロレート、ト-ブチルパークロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の無機及び有機酸、トリエチルオキソニウムテトラフロロボレート、トリフェニルメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムテトラフロロボレート等の複合塩化合物、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライト等のアルキル金属塩、ヘテロポリ酸、イソポリ酸等が挙げられる。その中でも特に三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物が好ましい。これらの触媒は有機溶剤等で予め希釈しても、またモノマーの一部である環状エーテル及び／又は環状ホルマルに一旦混合させてもよく、その調製方法は特に限定されない。

【0013】分岐ポリアセタール樹脂

分岐ポリアセタール樹脂は、上記ポリアセタールホモポリマー、ポリアセタールコポリマー製造時に、一分子中に水酸基、カルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、アルコキシ基、エポキシ基等の官能基を1個持つ化合物、特に酸無水物基、エポキシ基等の官能基を持つ化合物を共重合させたものである。分岐を生じさせる上記化合物のポリアセタールホモポリマー又はコポリマー中に占める割合は0.01~5重量%である。上記官能基を持つ化合物の中のエポキシ基を持つ化合物としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、エトキシブチルグリシジルエーテル、1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン、1-(1',1'-ジメチルプロパルギルオキシ)-2,3-エポキシプロパン、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテル、フェニルフェノールグリシジルエーテル、ベンジルアルコールグリシジルエーテル等が例示される。

【0014】架橋ポリアセタール樹脂

架橋ポリアセタール樹脂は、上記ポリアセタールホモポリマー、ポリアセタールコポリマー製造時に、一分子中に水酸基、カルボキシル基、アミノ基、酸無水物基、アルコキシ基、エポキシ基等の官能基、又はこれらの混合基を複数個持つ化合物、特に酸無水物基、エポキシ基等の官能基を持つ化合物を共重合させたものである。架橋

を生じさせる上記化合物のポリアセタールホモポリマー又はコポリマー中に占める割合は0.0005～2重量%である。上記官能基を持つ化合物の中の複数のエポキシ基を持つ化合物としては、ジグリシジルエーテル化合物、トリグリシジルエーテル化合物、テトラグリシジルエーテル化合物が好ましい。その例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの中、特に好ましくは、エポキシ基を3個以上持つ化合物である。

【0015】ロジン酸類(B)

本発明に用いられるロジン酸類(B)は、特開平8-59966号公報に記載されているようなデヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、アビエチン酸のようなアビエチン酸類、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロビマル酸、サンダラコビマル酸、イソビマル酸のようなビマル酸類、およびパラストリン酸類；これらの酸類の金属塩、部分金属塩；これらの酸類とモノアルコールとのエステルおよびポリアルコールとのポリエステル；これらの酸類とモノアミンとのアミドおよびポリアミンとのポリアミドからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

【0016】上記アビエチン酸類としては、特に前記式(IA)で表される化合物(IA)、前記式(IB)で表される化合物(IB)が好ましい。前記式(IA)および式(IB)中、R¹、R²およびR³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。上記アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘプチル、オクチルなどの炭素数1～8のアルキル基等が挙げられ、これらの基はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。上記シクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルなどの炭素数5～8のシクロアルキル基等が挙げられ、これらの基はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。上記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などの炭素数6～10のアリール基等が挙げられ、これ

らの基はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。これらのR¹、R²およびR³で示される基は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。上記の中で、R¹がイソプロピル基であり、R²およびR³がメチル基である化合物がより好ましい。式(IA)で表される化合物としては前記デヒドロアビエチン酸などが挙げられ、式(IB)で表される化合物としては、前記ジヒドロアビエチン酸などが挙げられる。式(IA)で表されるデヒドロアビエチン酸は、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジンを不均化または脱水素化し、次いで精製することにより得られ、市販品として利用することができる。

【0017】ロジン酸類(B)の金属塩もしくは部分金属塩としては、1～3価の金属塩であり、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどの1価の金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛などの2価の金属、アルミニウムなどの3価の金属が挙げられる。これらのうち1価または2価の金属が好ましく、ナトリウム、カリウム、マグネシウムが特に好ましい。金属塩としては、ロジン酸類(B)のカルボキシル基1当量あたり金属が0.05～1当量となる範囲で用いられる。

【0018】ロジン酸類(B)は、ポリアセタール樹脂中に均一に分散させるために、微粒子化して用いるが、溶媒に溶解したり、界面活性剤や水溶性高分子を使用して分散させて使用することもできる。本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して、ロジン酸類(B)0.001～5重量部、好ましくは0.05～2重量部が添加される。

【0019】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、目的に応じて、他の添加剤、たとえば、上記以外の結晶核剤、安定剤、耐候安定剤、ホルムアルデヒド反応性物質、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤、着色剤、発泡剤、難燃剤、離型剤、界面活性剤、有機高分子繊維や無機繊維などの補強剤、充填剤、増量剤などを含有していてもよい。

【0020】上記以外の結晶核剤(B*)

本発明で必要に応じて添加される結晶核剤(B*)としては、特開平9-71729号公報に記載されているような2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフェート金属塩のようなアルキリデン(炭素数1～4である。)ビス(4,6-ジ-アルキル(炭素数1～4である)置換フェニル)フォスフェート金属(前記ロジン酸類(B)の金属塩と同じ金属が使用できる)塩；ビス(4-tert-ブチルフェニル)フォスフェート金属塩のような4-アルキル(炭素数1～8である)フェニル)フォスフェート金属(前記ロジン酸類(B)の金属塩と同じ金属が使用できる)塩；1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール等のアルキル(炭

素数1~8である)置換していてもよい1, 3, 2, 4-ジベンジリデンソルビトール;ビス(4-*t*-ブチル安息香酸)アルミニウムモノヒドロキシド等の置換していてもよい安息香酸の金属(前記ロジン酸類(B)の金属塩と同じ金属が使用できる)塩;サリチル酸や

-ヒドロキシ安息香酸等の炭素数1~12の芳香族カルボン酸及びそれらの炭素数1~8のアルキル置換体等の金属(前記ロジン酸類(B)の金属塩と同じ金属やアルミニウム等が使用できる)塩;アジピン酸、チオフェネカルボン酸、ピローレカルボン酸等の金属(前記ロジン酸類(B)の金属塩と同じ金属やアルミニウム等が使用できる)塩等の有機化合物系の結晶核剤;及び、タルク、シリカ等の無機化合物系の結晶核剤が挙げられる。ロジン酸類(B)100重量部に対すると結晶核剤(B*)の配合比率は0~100重量部、好ましくは5~90重量部、さらに好ましくは10~80重量部である。これらの結晶核剤(B*)をロジン酸類(B)と併用すると剛性、耐熱剛性、機械的強度に加え成形サイクルも向上する。

[0021]安定剤(C)

本発明で必要に応じて添加される安定剤(C)としては、ヒンダードフェノール類、窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等を挙げることができる。これらはいずれか1種又は2種以上混合して使用することができる。上記ヒンダードフェノール類としては、例えば、特許第3087911号に記載されているようなトリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕、1,6-ヘキサジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)-ヒドロシマナミド、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリリス(3,5-ジ-*t*-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス〔2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,6-ヘキサジオール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ

ピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシマナミド)、N,N'-ビス-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)ヒドラジン等がある。これらヒンダードフェノールのなかでも、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)-ヒドロシマナミド、1,6-ヘキサジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕、3,9-ビス〔2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカンが好適である。これらヒンダードフェノール類は1種類用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。安定剤(C)の配合量はポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して、0.02~5重量部、好ましくは0.05~2重量部、さらに好ましくは0.1~1.0重量部の範囲である。上記範囲未満では熱安定性と押出し成形性の点で不十分であり、上記範囲を超えると成形時の滞留着色が著しくなる。

[0022]脂肪酸金属石鹸(D)

本発明で必要に応じて添加される脂肪酸金属石鹸(D)としては、特許第3087911号に記載されているような炭素数8~30個の飽和又は不飽和脂肪酸カルボン酸の金属塩である。これらのカルボン酸はヒドロキシル基で置換されていてもよい。飽和脂肪酸カルボン酸としては、オクタン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸等が挙げられる。不飽和脂肪酸カルボン酸は、オクテン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プリビオール酸、ステアロール酸が挙げられる。これら脂肪酸カルボン酸の中でも特にラウリン酸、ステアリン酸、ベヘン酸が好ましい。脂肪酸金属塩の金属としては、前記ロジン酸類(B)の金属塩の金属が使用できるが、好ましくはカルシウム、マグネシウム又はバリウムである。但し、脂肪酸金属塩は塩化カルシウムや塩化ナトリウム等の塩化物が100ppm以下であるものが好ましい。このような脂肪酸金属塩(D)を前記ロジン酸(B)と併用すると相乗効果が生

じ、ポリアセタール樹脂の剛性等は一段と向上する。脂肪酸金属塩(D)の添加量はポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~1.0重量部、好ましくは0.02~0.5重量部である。上記範囲より少ない場合は、耐熱性の改良効果が不十分であり、上記範囲超では変色が激しいため好ましくない。

【0023】ホルムアルデヒド反応性物質(E)

本発明で必要に応じて添加されるホルムアルデヒド反応性物質(E)としては、特許第3087911号に記載されているようなホルムアルデヒド反応性窒素原子を有する低分子量化合物(E1)及びホルムアルデヒド反応性窒素原子を有する高分子量化合物(E2)からなる群より選ばれる少なくとも1種のホルムアルデヒド反応性物質が用いられる。上記低分子量化合物(E1)とはモノマーもしくはオリゴマー程度の低分子量化合物であり、その例としては、(1)ジシアンジアミド、及び(2)アミノ置換トリアジン等が挙げられる。(2)のアミノ置換トリアジンとしては、例えば、グアナミン(2,4-ジアミノ-sym-トリアジン)、メラミン(2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン)、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N,N-ジフェニルメラミン、N,N-ジアリルメラミン、N,N',N"-トリフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N,N'-ジメチロールメラミン、N,N',N"-トリメチロールメラミン、ベンゾグアナミン(2,4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、2,4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2,4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン(アメライト)、2-オキシ-4,6-ジアミノ-sym-トリアジン(アメリン)、N,N',N"-テトラシアノエチルベンゾグアナミン等がある。これらの中で、ジシアンジアミド及びメラミンが好ましい。又、上記高分子量化合物(E2)としては、

(i)アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの重合体、(ii)ポリアミド樹脂、(iii)アクリルアミド系重合体が挙げられる。(i)のアミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの重合体としては、例えば、メラミン-ホルムアルデヒド重合体等がある。(ii)のポリアミド樹脂としてはナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12等及びこれらの共重合体、例えば、ナイロン6/6-6、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12等が挙げられる。(iii)のアクリルアミド系重合体としては、

在下で重合して得られる単独重合体、アクリルアミド又はその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる共重合体、アクリルアミド又はその誘導体をラジカル重合触媒の存在下で重合して得られる単独重合体、アクリルアミド又はその誘導体と他のビニルモノマーとをラジカル重合触媒の存在下で重合して得られる共重合体等が挙げられる。アクリルアミド系重合体の好ましい例としては、ポリ-β-アラニンやポリアクリルアミドが挙げられる。高分子量化合物(E2)の重量平均分子量は、好ましくは1000以上、更に好ましくは3000以上である。上記ホルムアルデヒド反応性物質(E)は、成形加工時の温度が通常よりも高い場合や、加工速度が著しく遅い場合に、樹脂の熱安定性を向上する効果を発揮する。ホルムアルデヒド反応性物質(E)の配合量は、ポリアセタール樹脂(A)100重量部に対して、ホルムアルデヒド反応性物質(E)0.01~2.0重量部、好ましくは0~1.0重量部である。上記範囲超では成形時の滞留により着色するため好ましくない。

【0024】その他の添加物として、以下のものが挙げられる。光安定剤としては、(I)ベンゾトリアゾール系物質、(II)シュウ酸アニリド系物質及び(III)ヒンダードアミン系物質が好ましい。(I)ベンゾトリアゾール系物質としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-イソアミル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられ、好ましくは2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾールである。(II)シュウ酸アニリド系物質としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキサリクアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキサリクアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキサリクアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの物質はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。(III)ヒンダードアミン系物質としては、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、

4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)-カーボネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-アジベート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-エタン、 α , α' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)トリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート等が挙げられ、好ましくはビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケートである。上記ヒンダードアミン系物質はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また上記(1)ベンゾトリアゾール系物質と(111)ヒンダードアミン系物質の組合せが最も好ましく、任意の量比で組合せて用いることができる。その合計使用量はポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~3重量部の範囲である。潤滑剤もしくは離型剤としては、アルコール、脂肪酸、およびアルコールと脂肪酸のエステル、アルコールとジカルボン酸とのエステル、脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレングリコール、平均重合度が10~500であるオレフィン化合物、シリコンオイルである。上記アルコールとしては、1価アルコール及び多価アルコールのいずれでもよい。1価アルコールとしては、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコ

ール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、2-ヘキシルデカノール、2-イソヘプチルイシウンデカノール、2-オクチルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、2-エチルステアリルアルコール等が挙げられる。多価アルコールとしては、2~6個の炭素原子を含有する多価アルコールであり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコールジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトール等が挙げられる。上記脂肪酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸ステアリン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、アラギン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸及びかかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられる。これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。上記アルコールとモノカルボン酸のエステルとしては脂肪酸化合物のうち、好ましくはパルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸から選ばれた脂肪酸とグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトールから選ばれた多価アルコールとから誘導された脂肪酸エステルがある。これらの脂肪酸エステル化合物の水酸基は有っても、無くてもよい。また、モノエステル、ジエステル、トリエステルのいずれでもよい。またほう酸等で水酸基が封鎖されていてもよい。好ましい脂肪酸エステルを例示すると、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジパルミテート、グリセリントリパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリスステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンジベヘネート、グリセリントリベヘネート、グリセリンモノモンタネート、グリセリンジモンタネート、グリセリントリモンタネート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールジパルミテート、ペンタエリスリトールトリパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールジベヘネート、ペンタエリスリトールトリベヘネート、ペンタエリスリトールモノモンタネート、ペンタエリス

リトールジモンタネート、ペンタエリスリトールトリモンタネート、ペンタエリスリトールテトラモンタネート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタントリパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ソルビタンジベヘネート、ソルビタントリベヘネート、ソルビタンモノモンタネート、ソルビタンジモンタネート、ソルビタントリモンタネート、ソルビトールモノパルミテート、ソルビトールジパルミテート、ソルビトールトリパルミテート、ソルビトールモノステアレート、ソルビトールジステアレート、ソルビトールトリステアレート、ソルビトールモノベヘネート、ソルビトールジベヘネート、ソルビトールトリベヘネート、ソルビトールモノモンタネート、ソルビトールジモンタネート、ソルビトールトリモンタネートである。また、ほう酸等で水酸基を封鎖した脂肪族エステル化合物としてグリセリンモノ脂肪酸エステルのほう酸エステルも挙げられる。上記アルコールとジカルボン酸のエステルは、アルコールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、2-ペンタノール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-ノニルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の飽和・不飽和アルコールと、ジカルボン酸としてシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカニン酸、ラシリン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸等を使用したモノエステル、ジエステルである。上記脂肪酸アミドとしては、炭素数16以上の脂肪族カルボン酸と脂肪族アミンもしくは脂肪族ジアミンより成る脂肪族アミド化合物が用いられる。脂肪族アミドを構成するカルボン酸としては、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、セトレイン酸、エルカ酸等が挙げられる。また、アミンおよびジアミンとしてはアンモニア、エチレンジアミン等が挙げられる。かかるアミド化合物の例としてはステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、エチレンビスオレイルアミド等が挙げられる。上記ポリオキシアルキレングリコールとして、例えば第一グループとして、アルキレングリコールをモノマーとする重縮合物が挙げられる。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロックポリマー等が挙げられる。これらの重合度の好ましい範囲は5~1000、より好ましい範囲は

10~500である。第二グループは、第一グループのポリオキシアルキレングリコールと脂肪族アルコールから形成されるエーテル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールオレイルエーテル（エチレンオキサイド重合度5~50）、ポリエチレングリコールセチルエーテル（エチレンオキサイド重合度5~20）、ポリエチレングリコールステアリルエーテル（エチレンオキサイド重合度5~30）、ポリエチレングリコールラウリルエーテル（エチレンオキサイド重合度5~30）、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル（エチレンオキサイド重合度5~30）、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド重合度2~100）、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル（エチレンオキサイド重合度4~50）等が挙げられる。第三グループは、第一グループと高級脂肪酸とのエステル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート（エチレンオキサイド重合度2~30）、ポリエチレングリコールモノステアレート（エチレンオキサイド重合度2~50）、ポリエチレングリコールモノオレエート（エチレンオキサイド重合度2~10）等が挙げられる。上記に使用されるものは、他に平均重合度が10~500であるオレフィン化合物；ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が挙げられる。これら潤滑剤や離型剤の使用量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.05~3重量部である。添加量が多いと押し出し成形において押し出し機スクリュウへの樹脂の噛込み性を悪化させる。

【0025】本発明のポリアセタール樹脂組成物を製造するには、ポリアセタール樹脂（A）とロジン酸類（B）と必要に応じて添加される前記各種添加剤、充填材、補強材などをポリマーにブレンドする際に用いられる従来公知の方法を採用することができる。たとえば、ブラストミル、ニーダー、1軸押し出し機、2軸押し出し機等を用いて混合、好ましくは150~250℃程度で熔融混合することにより製造できる。また、ロジン酸類（B）と必要に応じて添加される前記各種添加剤、充填材、補強材、安定剤などは、ヘンシェルミキサー、ブレンダー等により高濃度を含むマスターバッチの形でポリアセタール樹脂（A）と配合し、該マスターバッチと必要量のポリアセタール樹脂（A）とを混合して、本発明のポリアセタール樹脂組成物を製造することもできる。

【0026】本発明のポリアセタール樹脂組成物から射出成形して得られた成形品について、ISO 178に準じて曲げ弾性率を測定した。本発明によれば、曲げ弾性率が5~30%向上する。曲げ弾性率の絶対値は、ポリアセタール樹脂の種類によるが、2.600~3.300MPaまで向上する。

【0027】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、射出成形、押し出し成形、中空成形などの各種成形法により、目的とする成形品の製造に供される。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。部及び%は特に示す以外は質量基準である。

【0029】実施例及び比較例で使用したポリアセタール樹脂は次のものである。

A-1：ポリアセタール樹脂コポリマー〔ポリブラスチック（株）製、ジュラコン™ M90〕

A-2：ポリアセタール樹脂コポリマー〔ポリブラスチック（株）製、ジュラコン™ M25〕

A-3：ポリアセタール樹脂コポリマー〔ポリブラスチック（株）製、ジュラコン™ M270〕

A-4：ポリアセタール樹脂コポリマー〔ポリブラスチック（株）製、ジュラコン™ M450〕

A-5：ポリアセタール樹脂ホモポリマー〔デュボン（株）製、デルリン™ 100P〕

【0030】ポリアセタール樹脂A-6～A-13は次のように合成した。

<重合方法>外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、バドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、バドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、トリオキサン、ジオキソラン、環状エーテル化合物を、下記に示すモノマー組成割合に加え、更に分子量調節剤としてメチラルを連続的に供給し、触媒の三フッ化ホウ素ガスを0.008重量%となる様に混合した均一混合物を連続的に添加供給し塊状重合を行った。重合機から排出された反応生成物は速やかに破砕機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール共重合体を得た。次いで、この粗ポリアセタール共重合体100重量部に対して、トリエチルアミン5重量%水溶液を4重量部、ベンダエリスリチルテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を0.3重量部添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し不安定部分を除去した。<調製したポリアセタール樹脂のモノマー組成（単位はモル%）>

A-6：トリオキサン（95.75）、1,3-ジオキソラン（4）、n-ブチルグリシジルエーテル（0.25）を重合してなる分岐ポリアセタール樹脂

A-7：トリオキサン（97.75）、1,3-ジオキソラン（2）、n-ブチルグリシジルエーテル（0.25）を重合してなる分岐ポリアセタール樹脂

A-8：トリオキサン（91.75）、1,3-ジオキソラン（8）、n-ブチルグリシジルエーテル（0.25）を重合してなる分岐ポリアセタール樹脂

A-9：トリオキサン（91.75）、1,3-ジオキソラン（8）、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

（0.25）を重合してなる分岐ポリアセタール樹脂

A-10：トリオキサン（97.97）、1,3-ジオキソラン（2）、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（0.03）を重合してなる架橋ポリアセタール樹脂

A-11：トリオキサン（95.97）、1,3-ジオキソラン（4）、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（0.03）を重合してなる架橋ポリアセタール樹脂

10 A-12：トリオキサン（97.97）、1,3-ジオキソラン（2）、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル（0.03）を重合してなる架橋ポリアセタール樹脂

A-13：トリオキサン（98）、1,3-ジオキソラン（2）を重合してなるポリアセタール樹脂コポリマー

【0031】上記ポリアセタール樹脂に、下記のものを添加した。

B-1：ロジン酸マグネシウム塩（荒川化学工業（株）製、バインクリスタルKM-1500）

20 C-1：ヒンダードフェノール化合物（Ciba Specialty Chemical（株）製、Irganox 1010）

D-1：ステアリン酸マグネシウム

D-2：ステアリン酸カルシウム

E-1：メラミン（三菱化学（株）製、Melamine）

【0032】実施例及び比較例の各特性値は、次のようにして求めた。

〔引張り特性〕ISO 3167に準じた試験片（幅：10mm、厚み：4mm）を成形し、温度23℃、湿度50%の条件下に48時間放置したのち、ISO 527に準じて測定した。

30 〔曲げ特性〕ISO 3167に準じた試験片（長さ：80mm、幅：10mm、厚み：4mm）を成形し、温度23℃、湿度50%の条件下に48時間放置したのち、ISO 178に準じて測定した。

【0033】[実施例1～7及び比較例1～2]ポリアセタール樹脂コポリマー〔ポリブラスチック（株）製、ジュラコン™ M90〕に、ロジン酸マグネシウム塩、ヒンダードフェノール化合物、脂肪酸金属塩、ホルムアルデヒド反応性物質を表1に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出し機で熔融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次いでこのペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を作成し、各特性値を測定した。比較のため、ロジン酸マグネシウム塩を添加しない組成物を同様の方法で調製し、評価を行なった。結果を表1に示す。

【0034】

〔表1〕

表1

樹脂組成										評価結果				
実施例	ポリアセタール樹脂		ロジン酸類		ヒンダードフェノール		脂肪酸塩		ホルムアルデヒド反応性物質		引張強度 (Mpa)	伸び (%)	曲げ強度 (Mpa)	曲げ弾性率 (Mpa)
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部				
実施例1	A-1	100	B-1	0.05	C-1	0.3			E-1	0.2	84	30	87	2660
実施例2	"	"	"	0.1	"	"			"	"	66	23	94	2740
実施例3	"	"	"	0.5	"	"			"	"	68	20	97	2800
実施例4	"	"	"	0.5	"	"	D-1	0.1	"	"	70	16	100	2950
実施例5	"	"	"	0.5	"	"	D-2	0.1	"	"	89	18	98	2870
実施例6	"	"	"	1.0	"	"			"	"	70	17	99	2910
実施例7	"	"	"	2.0	"	"			"	"	70	18	99	2900
比較例1	"	"			"	"			"	"	61	38	83	2500
比較例2	"	"			"	"			"	"	60	42	81	2490

合で配合し、シリンダー温度200℃の押出し機で熔融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次いでこのペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を作成し、各特性値を測定した。比較のため、ロジン酸マグネシウム塩を添加しない組成物を同様の方法で調製し、評価を行なった。結果を表2に示す。

【0036】[実施例11及び比較例6]ポリアセタール樹脂ホモポリマー〔デュボン(株)製、デルリン™ 100P〕にロジン酸マグネシウム塩を表2に示す割合で配合し、シリンダー温度210℃の押出し機で熔融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次いでこのペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を作成し、各特性値を測定した。比較のため、ロジン酸マグネシウム塩を添加しない組成物を同様の方法で調製し、評価を行なった。結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

【0035】[実施例8～10及び比較例3～5]各種のポリアセタール樹脂コポリマー〔ポリプラスチックス(株)製、ジュラコン™ M25、M270及びM450〕に、ロジン酸マグネシウム塩、ヒンダードフェノール化合物、ホルムアルデヒド反応性物質を表2に示す割

表2

樹脂組成										評価結果			
ポリアセタール樹脂		ロジン酸類		ヒンダードフェノール		脂肪酸塩		ホルムアルデヒド反応性物質		引張強度 (Mpa)	伸び (%)	曲げ強度 (Mpa)	曲げ弾性率 (Mpa)
		種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部				
実施例 8	A-2	100	B-1	0.5	C-1	0.3			E-1	0.2	67	19	2650
比較例 3	"	"			"	"			"	"	61	33	2250
実施例 9	A-3	100	B-1	0.5	"	"			"	"	68	16	2850
比較例 4	"	"			"	"			"	"	64	29	2550
実施例 10	A-4	100	B-1	0.5	"	"			"	"	71	13	2880
比較例 5	"	"			"	"			"	"	65	25	2600
実施例 11	A-5	100	B-1	0.5							76	14	2700
比較例 6	"	"									69	33	2450

10

20

30

40

【0038】[実施例12～19及び比較例7～14]以下の方法にて重合したポリアセタール樹脂に、ロジン酸マグネシウム塩、ヒンダードフェノール化合物、ホルムアルデヒド反応性物質を表3に示す割合で配合し、シリンドー温度200℃の押出し機で熔融混練し、ペレット状の組成物を調製した。次いでこのペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を作成し、各特性値を測定した。比較のため、ロジン酸マグネシウム塩を添加しない組成物を同様の方法で調製し、評価を行なった。結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

表3

	樹脂組成										評価結果			
	ポリアセタール樹脂		ロジン酸類		ヒンダードフェノール		脂肪酸塩		ホルムアルデヒド反応性物質		引張強度 (Mpa)	伸び (%)	曲げ強度 (Mpa)	曲げ弾性率 (Mpa)
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部				
実施例 12	A-6	100	B-1	0.5	C-1	0.3			E-1	0.2	66	17	88	2590
13	A-7	"	"	"	"	"			"	"	70	16	90	2780
14	A-8	"	"	"	"	"			"	"	63	20	77	2310
15	A-9	"	"	"	"	"			"	"	66	18	89	2600
16	A-10	"	"	"	"	"			"	"	75	14	101	2960
17	A-11	"	"	"	"	"			"	"	74	14	99	2890
18	A-12	"	"	"	"	"			"	"	76	13	103	2980
19	A-13	"	"	"	"	"			"	"	73	17	96	2820
比較例 7	A-6	100			C-1	0.3			E-1	0.2	62	35	80	2400
8	A-7	"			"	"			"	"	65	32	83	2500
9	A-8	"			"	"			"	"	58	35	70	2100
10	A-9	"			"	"			"	"	62	35	80	2400
11	A-10	"			"	"			"	"	69	20	93	2650
12	A-11	"			"	"			"	"	68	20	89	2580
13	A-12	"			"	"			"	"	69	20	93	2650
14	A-13	"			"	"			"	"	66	31	87	2540

[0040]

[発明の効果] 本発明によれば、剛性、耐熱剛性、機械

的強度に優れたポリアセタール樹脂、特にコポリマーが得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 L 77/00

C 0 8 L 77/00

F ターム(参考) 4F071 AA35 AA40 AA41 AA54 AC09
AC10 AC11 AC12 AC15 AC19
AE22 BB03 BB05 BB06 BC07
4J002 BG132 CB001 CC182 CL012
CL032 CL052 EF086 EG038
EG066 EH116 EJ067 EL127
EP016 EP017 EQ027 ER029
EU189 EW127 FD037

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: help - pushed over text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)